

超支化聚合物的合成及其在涂料中应用研究进展

李博申¹, 魏铭¹, 刘晓芳¹, 胡瑶瑶¹, 董群峰², 杨立峰²

(1. 武汉理工大学 化学化工与生命科学院, 武汉 430070;

2. 浙江天女制漆有限公司, 浙江 桐乡 314500)

摘要: 首先介绍了超支化聚合物 (HBP) 的化学性质, 并与传统线性聚合物的优缺点进行比较, 接着对 HBP 的 AB₂ 单体缩聚、自缩合乙烯基聚合、自缩合开环聚合等合成方式进行了介绍, 并对将来 HBP 的合成发展方向进行了推测。对现有 HBP 合成方法和末端官能团改性对比发现, 在不同涂料体系中对 HBP 进行相应的改性是需要解决的首要问题。功能化改性 HBP 可作为涂料添加剂或主要成膜物质, 有效地改善了涂料的流动性, 降低了涂料中有机溶剂的挥发。重点结合 HBP 对涂料领域研究进行了概述, 并介绍了近年涌现的 HBP 制备新策略、新方法。通过对 HBP 合成方法的探讨和众多末端官能团的不同修饰进行分析、对比和总结, 介绍了 HBP 在 UV 固化涂料、高固体分涂料、有机-无机杂化涂料中的应用现状。结合相关研究, 分析了 HBP 增强涂膜性能机理。最后基于 HBP 在涂料领域的应用现状, 对今后研究侧重点提出相关建议和展望。

关键词: 超支化聚合物; 合成; 改性; 涂料

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)12-0271-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.12.026

Research Progress on Synthesis and Application in Coating of Hyperbranched Polymer

LI Bo-shen¹, WEI Ming¹, LIU Xiao-fang¹, HU Yao-yao¹, DONG Qun-feng², YANG Li-feng²

(1. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Zhejiang Tiannv Group Paint Co., Ltd., Tongxiang 314500, China)

ABSTRACT: Hyperbranched polymer (HBP) has the characteristics of unique three-dimensional structure, numerous terminated functional groups, simple synthesis methods and so on, and has been paid more and more attention by researchers in various countries. The introduction of HBP into the coating, not only reduce the viscosity of the coating, but also increase the cross-link density of the coating system, while providing excellent adhesion, so it has become the hot spot in the field of coatings. This paper discussed the chemical properties of HBP, which also compared the relative merits of traditional linear polymers. Then the synthesis methods were introduced, which were polycondensation of AB₂ monomers, self-condensing vinyl polymerization and self-condensing ring-open polymerization of HBP. The comparison of HBP synthesis methods and

收稿日期: 2020-12-16; 修订日期: 2021-05-27

Received: 2020-12-16; Revised: 2021-05-27

作者简介: 李博申 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属腐蚀防护。

Biography: LI Bo-shen (1997—), Male, Master, Research focus: metal corrosion protection.

通讯作者: 魏铭 (1965—), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为涂料与涂装技术。

Corresponding author: WEI Ming (1965—), Male, Master, Associate professor, Research focus: coating and coating technology.

引文格式: 李博申, 魏铭, 刘晓芳, 等. 超支化聚合物的合成及其在涂料中应用研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 271-281.

LI Bo-shen, WEI Ming, LIU Xiao-fang, et al. Research progress on synthesis and application in coating of hyperbranched polymer[J]. Surface technology, 2021, 50(12): 271-281.

modification of terminated functional groups found that the corresponding changes to HBP in different coating systems are the primary problems that need to be solved. Functional modified HBP can be used as a coating additive or main film-forming substance, effectively improve the liquidity of coatings, reduce VOC in coatings, focus on the field of coating research in combination with HBP, and introduce the emergence of new HBP preparation strategies in recent years. Through the discussion of HBP synthesis method and summary the different modifications of numerous terminated functional groups, the application of HBP in UV curing coatings, high solid coatings, organic-inorganic hybrid coatings were introduced. Combined with related research, the mechanism of HBP coatings performance was analyzed. Finally, based on the application status of HBP in the field of coatings, give some suggestions and prospects for future research.

KEY WORDS: hyperbranched polymer; synthesis; modification; coatings

自 Flory^[1]提出超支化聚合物 (Hyperbranched polymer, HBP) 概念以来, 由于其具有独特的高度支化拓扑结构、多功能性、特殊的化学结构和物理性质, 成为学术界和工业界的研究热门^[2]。本文首先介绍了 HBP 的合成方式, 如 AB_2 单体的缩聚、自缩合乙烯基聚合、自缩合开环聚合等。与传统的线性聚合物对比发现, HBP 整个大分子呈椭球形, 制备方法简单, 可通过一步法或准一步法合成, 经过简单纯化即可直接使用。HBP 拥有高密度的表面官能团、较好的溶解性、较低的黏度等^[3-6], 广泛应用于涂料^[7-9]、生物医药^[10-12]、绝缘材料^[13]等领域^[2,5,6,14-23]。

HBP 在涂料中的应用与其特殊的分子结构密不可分, 近似球形的结构使得分子间缠结作用力较线性聚合物小, 导致 HBP 的黏度远小于线性聚合物。因此, 将 HBP 应用在涂料中, 可有效改善涂料的流动性, 减少溶剂使用量, 降低挥发性有机物 (VOC) 排放。由于其拥有较高的官能团密度, 极大增加了成膜反应速率和涂膜交联密度, 具有固化时间短、吸水率低等特点, 还可对末端官能团进行相应地改性, 以制得适用于不同使用环境的涂膜。目前商业化生产 HBP 的产品主要有 Prestorp 公司的 Boltorn 系列、DSM 公司的 Hybrane 系列、武汉超支化树脂科技有限公司的 HyPer 系列等。HBP 独特的结构和性能使其成为工业化应用潜力极强的树脂和涂料, 本文重点介绍了 HBP 的几种普遍合成方法, 综述了 HBP 在 UV 固化涂料、高固体分涂料、有机-无机杂化涂料及其他涂料领域中的应用研究进展。

1 超支化聚合物的合成

1.1 AB_2 单体的缩聚

Flory^[1]首次提出 HBP 可通过具有相互反应的 A 和 B 官能团 (如羟基和羧基) AB_2 (或 AB_x) 制备, AB_2 单体的缩聚较难控制反应程度, 但可通过一锅法直接制备产物, 只需简单纯化即可使用, 故倍受工业界的青睐^[10]。 AB_2 型单体缩聚反应特征为: AB_2 分子中自身官能团 A 和 B 之间不反应, 只发生分子间反

应; A 和 B 的活性不会随着反应的进行而有所变化; 聚合物之间不发生环化反应。其反应机理如图 1 所示。

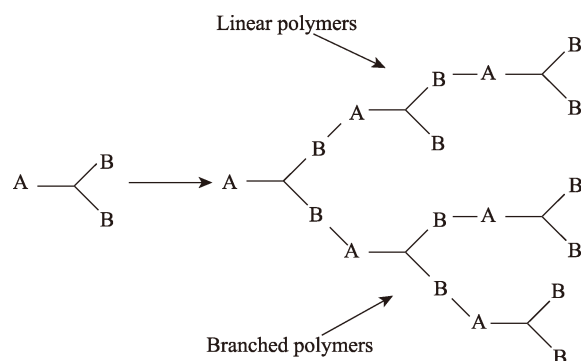


图1 AB_x 型单体缩聚
Fig.1 Condensation of AB_x monomer

就目前而言, 阻碍大规模商品化生产 HBP 的主要关卡是 HBP 的纯化过程。从成本考虑, 实际工业应用中应尽可能缩减中间纯化。Fei^[24]首次跳过纯化, 直接一锅合成了 AB_2 型 HBP, AB_2 单体包含 1 个仲胺和 2 个封闭异氰酸酯。聚合产物利用 1H NMR、 ^{13}C NMR 和 SEM 等表征, 产物结构理想, 相对分子质量为 11 000, 支化度为 60%, 证实了 Flory^[1]提出的 AB_2 单体的聚合机理, 验证了具有相同官能团的 AB_2 单体用于大规模商业化生产的可行性。当可大规模生产后, 获得更多的改性位点变成了后续的发展方向。Chen 等^[25]将 AB_2 型单体二羟甲基丙酸 (DMPA) 在环氧氯丙烷 (ECH) 中反应得到了 1—4 代聚合物, 通过增加 HBP 反应代数, 控制 HBP 的羟基数量呈指数型增长, 在第 4 代聚合物中得到了含有 48 个端羟基的 HBP。研究人员对 HBP 末端官能团进行改性, 可赋予 HBP 薄膜不同的使用性质, 如高硬度^[26]、疏水性^[27]、耐热性^[28]等。

1.2 自缩合乙烯基聚合

J. M. Fréchet 等^[18]提出基于乙烯基单体的聚合反应 (SCVP), 单体 AB 中含有乙烯基 A 和引发点 B。在反应进行中, B 被活化为 B^* , 与另一单体中的 A 反应, 形成新的反应中心。通过对引发点 B 的选取和

操作,可以得到高度支化的聚合物,如图 2 所示。乙烯基单体存在两种增长模式:双键聚合(链增长);引发基团与双键的缩合(逐步增长)。与 AB_x 型单体缩聚法相比,SCVP 反应速度更快。实际应用中,SCVP 常与原子转移自由基聚合(ATRP)和基团转移聚合(GTP)联用^[30-32]。

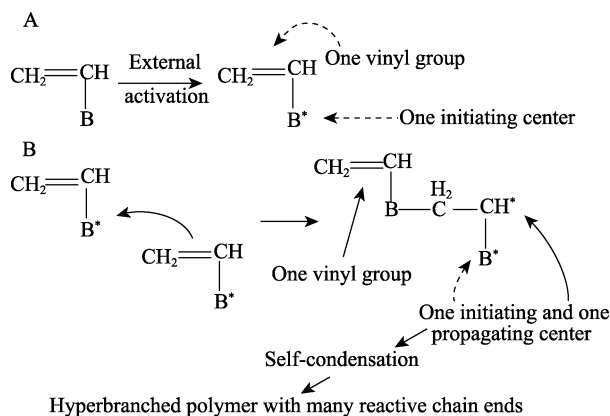


图 2 J. M. Fréchet 报道的典型 SCVP 反应^[18]

Fig.2 Typical vinyl polymerization process reported by J. M. Fréchet^[18]

Bachler 等^[33]将 SCVP 和可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)联用,通过自聚和模块化聚合,分析两

种合成技术的实用性和优势。均使用五氟苯基丙烯酸酯(PFPA)和 2,3,5,6-四氟苯基丙烯酸(TFPA)作为官能化单体,分别制得相应 HBP。两种合成 HBP 方法中,RAFT 和 SCVP 联用可获得具有较高转化率、较低凝胶率、更高支化度的产物。模块化聚合类似“点击”反应,可以较为准确地控制反应程度,避免了反应过程中产生凝胶,极大地提升了聚合反应后期的聚合效率。除常规聚合方式外,科研人员也在探索其他聚合方式。Ke 等^[30]首次在水乳液中将甲基丙烯酸酯基团、2-溴-2-甲基丙酸乙酯进行一锅法聚合,利用非离子表面活性剂 Brij98 稳定,得到了相对分子质量分布均匀的 HBP,并对其进行了表征和分析。与常规合成方式相比,微乳液聚合将反应控制在极小的乳液内部,从而控制 HBP 相对分子质量,使其更稳定、尺寸分布更均匀。Zhang 等^[34]以聚己内酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸叔丁酯和聚 N-异丙基丙烯酰胺为核心试剂,在 SCVP 法下合成了 HBP,通过 Menshutkin 反应制备了预定臂数和受控臂长的 HBP,探讨了臂长对溴化物官能团与 HBP 偶联反应的影响,如图 3 所示。研究发现,在该方法中,HBP 的结构极大地依靠 Menshutkin 反应条件,调节反应条件可将臂的数量精确调节在 9~35 个,耦合效率为 39%~97%。

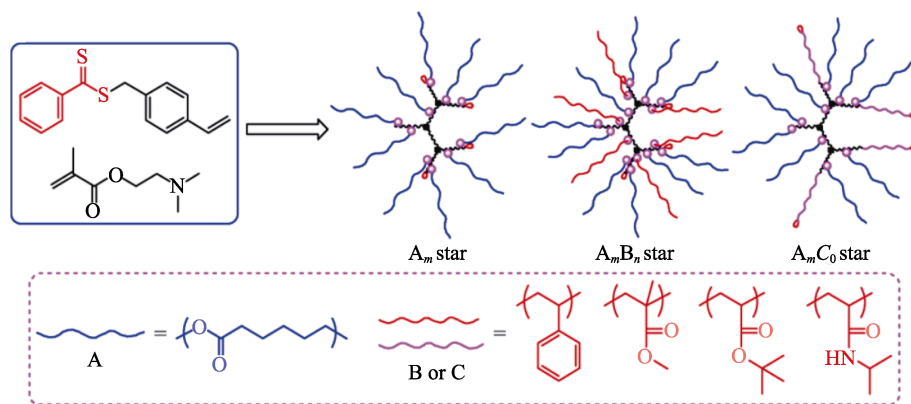


图 3 Zhang 等合成的多臂星型聚合物结构式^[34]

Fig.3 The structure of Miktoarm Stars synthesized by Zhang^[34]

1.3 自缩合开环聚合

自缩合开环聚合(SCROP)方法类似 SCVP,常采用带有杂环的环状单体,该杂环拥有可用于引发的特定官能团。在 SCROP 方法中,第一步为单体开环,开环后与其他单体或特定基团不断反应,从而形成 HBP。SCROP 法常和其他方法综合联用,多用于己内酯的聚合。目前已合成多种超支化多胺、聚醚、聚酯等^[35-41]。

当前,HBP 聚合物在可降解材料领域应用极少。Sato 等人^[42]将 1,6-脱水山梨醇、1,4-脱水三醇、2,3-脱水三醇和异山梨醇开环,经阳离子聚合,合成可降解 HBP。研究发现,阳离子聚合物末端具有较多单元

支化结构,在环化聚合中,1 次环化消耗 2 个环氧基,单体反应过程和 AB_3 型反应类似,所得聚合物的支化度为 0.28~0.5。在拓宽 HBP 应用领域中,为制得特定医药功能化改性 HBP,Peng 等^[43]将 ϵ -己内酯在 Novozyme435 催化下开环,与 2,2-双(羟甲基)丁酸反应,生成超支化产物。然后用 α -溴丙酰溴对末端羟基进行酯化,随后在氯化亚铜/甲基叔丁基醚催化下加入苯乙烯单体,得到可用于医药的功能性 HBP(如图 4 所示),但载药量不高。Sulami 等^[44]将 SCROP 与“点击”反应联用,以石油醚作为溶剂,在 $t\text{-BuP}_2$ 催化下,将己内酯作为侧链聚合在自制的内核中,纯化得到高载药量 HBP,如图 5 所示。

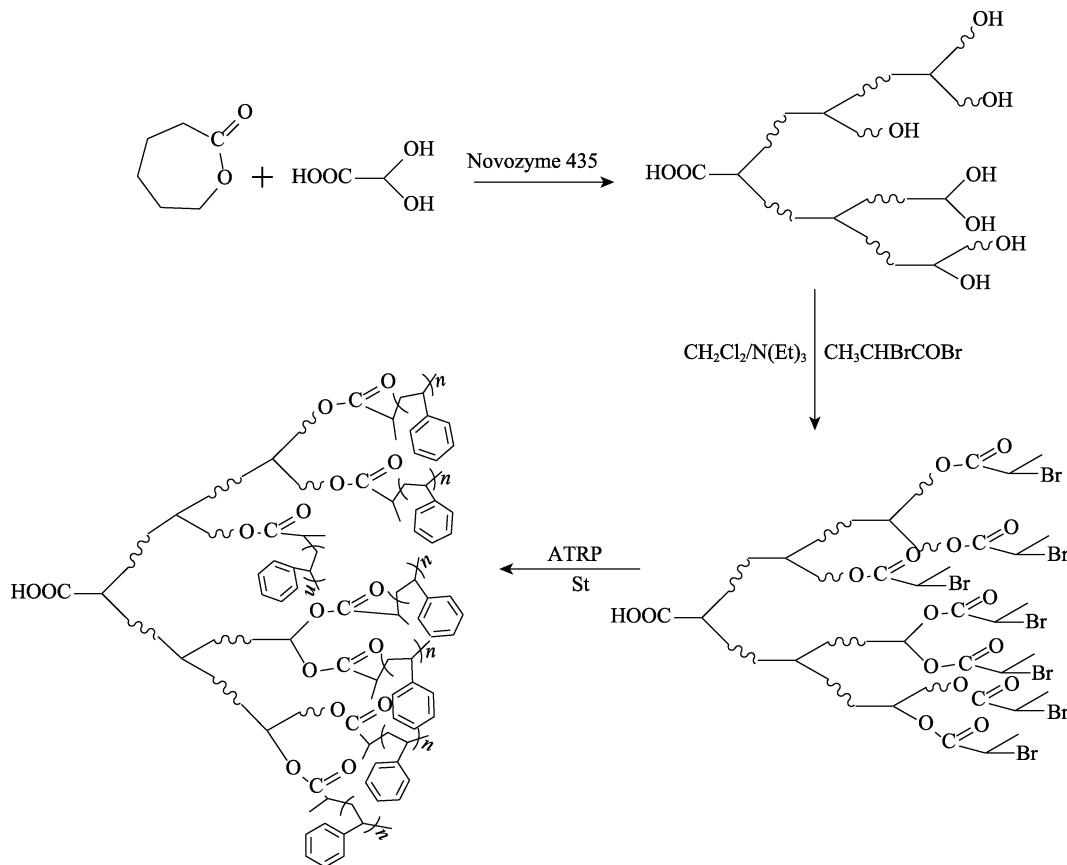


图4 Peng等合成HBP路线^[43]
Fig.4 Peng's synthetic routes to HBP^[43]

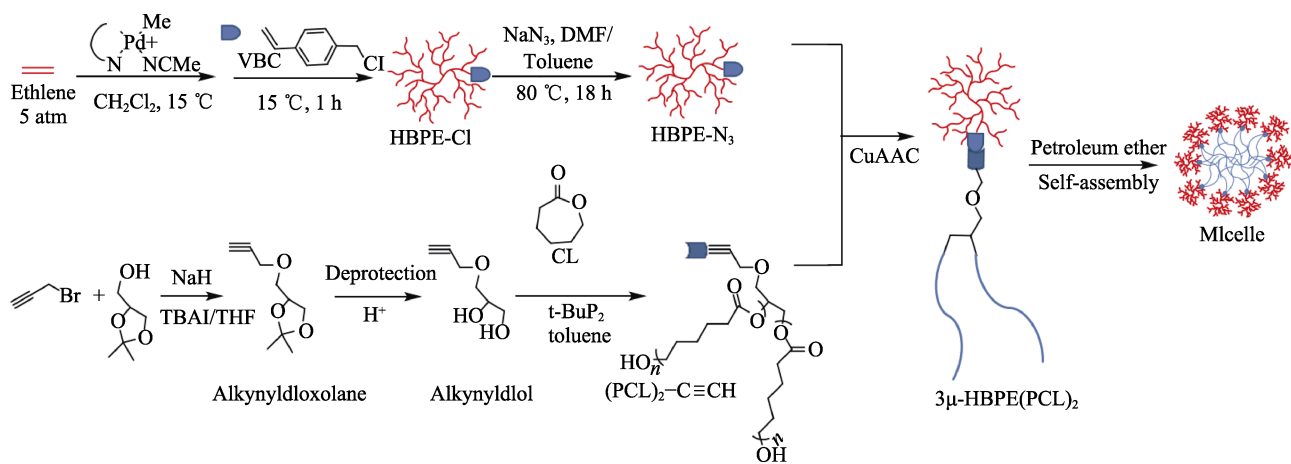


图5 Sulami等合成HBP路线^[44]
Fig.5 Sulami's synthetic routes to HBP^[44]

2 超支化聚合物在涂料中的应用

近年来,国家大力倡导“绿水青山就是金山银山”的理念,发展绿色化学,限制 VOC 排放已成为行业趋势。为相应国家号召和满足现代涂料的多元化用途,对传统涂料进行相应改性已迫在眉睫。HBP 的众多末端官能团提供了丰富的改性位点,对 HBP 末端进行相应地改性即可制备多元化用途的涂料。HBP 涂料常见改性种类:利用丙烯酸封端可制得 UV 固化

涂料;利用 HBP 的低黏度特性制得高固低黏涂料;将 HBP 与纳米无机粒子混合制得有机-无机杂化涂料等。HBP 的使用可有效降低线性聚合物体系的黏度,改善涂料流动性,减少溶剂使用量,降低有害溶剂挥发。种种优势使得 HBP 在涂料等工业领域中得到了快速的发展^[45-49]。

2.1 UV 固化涂料

常见 UV 固化涂料由低聚物、活性稀释剂、光引发剂和其他助剂组成。线性 UV 固化涂料黏度大,涂

膜时需要添加大量活性稀释剂,从而导致严重的 VOC 排放和溶剂的滥用。与线形涂料相比, HBP 涂料拥有球形三维结构、较多支化末端、分子间无缠结等特点,这些特点能够为涂料提供低黏度、高反应活性以及与基材的优异结合能力。HBP 末端官能团种类是影响涂料涂膜性能的主要因素,目前研究较多的是利用丙烯酸系分子对末端官能团改性,可获得用于 UV 固化的涂料。UV 固化改性 HBP 涂料不仅含有大量高反应活性的官能团,而且在黏度较低的同时,拥有较快的固化速度,故在 UV 固化涂料领域中应用十分广泛^[50-51]。

传统的线性 UV 聚合物不仅需要大量稀释剂,而且固化时间长,不利于生产应用中快速成膜。为了改善原有涂膜固化速度, Xiang 等^[51-52]利用异氰酸根与胺反应,将异佛尔酮二异氰酸酯与二乙醇胺反应合成 HBP,随后用丙烯酸羟乙酯进行双键封端,得到 HBP 型 UV 固化涂料。所得产物的支化度为 0.82,将其添加到丙烯酸涂料中,涂膜固化时间由 12 s 提升至 3 s,柔韧性可达 1 mm。HBP 的添加显著提高了原有涂膜的柔韧性和光固化速度,原因是: HBP 的末端活性位点众多,在相同光照下,产生的活性自由基数量远高于线性聚合物;与线性聚合物相比, HBP 近球形结构使得分子间联系更加紧凑,产生的活性自由基之间更容易反应。Xiang^[52]等随后又研究了 HBP 不同支化度(0.74、0.79、0.82)和链长对光固化性能和柔韧性的影响,所得结果与 Dzunuzovic^[53]的研究结果相近,较高的 HBP 官能度可显著提升涂膜光固化速度,链长对涂膜柔韧性影响较大,而对固化速度无影响。

为降低线性 UV 涂料的黏度,人们添加较多活性稀释剂,但导致涂膜热稳定性和硬度不高,局限了 UV 涂料的使用。Wu^[28]利用 HBP 控制交联密度提升热稳定性和硬度,以烯丙基封端的 HBP 聚碳硅烷和硫醇硅树脂制备了一系列无溶剂 UV 固化涂料。当硫醇和烯丙基的质量比为 1.4 : 1 时,经硫醇硅树脂改性后,铅笔硬度由 B 提升至 8H。通过 TGA 测得涂层在 N₂ 气氛下 800℃ 质量残留高于 50% (质量分数),损失 5% 时的温度由 236℃ 增加到 371℃。UV 固化 30 s 后,交联度可达 99%。Yan 等^[54]在涂膜中添加刚性苯环、腰果酚和 HCCP 改性 HBP,也制备出高硬度 UV 固化材料。综上所述,若想增加涂膜硬度和热稳定性,可从涂膜交联密度入手,交联密度的增加带来涂膜硬度和热稳定性增加;也可利用有机硅等耐热无机材料改性,提升热稳定性,聚集在涂层表面的硅原子又能增加涂膜硬度;还可加入刚性分子或增加氢键数量,从而增加涂膜玻璃化转变温度,提升热稳定性。

线性聚合物交联度过低,使涂膜吸水率过高,导致其在实际发展应用中受到很大限制, HBP 涂膜能很好地解决这一问题。Wei 等^[55]使用蓖麻油基 HPUA 作为低聚物,将四硫醇单体 (PETMP) 引入涂料体

系,甲基丙烯酸甲酯作为稀释剂,经“点击”反应制得 UV 固化的 HBP 涂料。Wei 等系统地研究了 PETMP 的加入对涂膜的影响,添加 5% PETMP 的涂膜在水中吸水率降至 0.76%,用 10% HCl、10% HF 和 10% NaOH 浸泡后,质量损失分别为 1.58%、4.37%、2.17%,断裂伸长率增加了 356%。利用双键与硫醇的“点击”效应,增加了涂膜体系的交联度,验证了随着交联助剂 PETMP 添加量不断增多,涂膜硫醚键增多,交联密度不断增大,游离链段减少,使得吸水率显著降低。

2.2 高固体分涂料

随着环保战略的提出,高固体分涂料 (HSC) 的市场前景也越来越广阔。HSC 涂料属于无溶剂涂料的一种,涂料使用中极少或不产生 VOC,但 HSC 本身黏度太大,导致施工过程中流平性差^[48,56]。利用 HBP 制得的 HSC 涂料,在保持高固体份含量的同时,仍具有较低的黏度;在具有较高相对分子质量的同时,较多的官能团又增加了涂膜的干燥速度。故 HBP 在 HSC 涂料中拥有广阔的应用前景和无可比拟的优势^[48,57]。

Johansson^[57]从分子设计角度阐述了 HBP-HSC 的理念。王勇等人^[58]合成了黏度低于线性聚合物的 HBP 涂料,但依旧需要较多溶剂来降低黏度。Murillo^[59-60]为减少溶剂的使用,降低 VOC 排放,首先合成了 HBP 醇酸树脂,后加入羟基硅油进行改性,与线性醇酸树脂相比,0.11 s⁻¹ 剪切速率下,黏度由 1.48 Pa·s 降至 0.015 Pa·s,远低于一般 HSC 的黏度 (5~17 Pa·s)。降低黏度的原理是,因线性分子间极易缠结,导致聚合物黏度过大,而 HBP 三维空间位阻作用使得分子间由链状变为非缠结球状,黏度随着分子间缠结的减少而降低。根据这一特性,可利用非常少的溶剂制得高固低黏涂料。HBP 还可作为添加剂加入环氧树脂中。钱佳怡等^[61]以三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯为原料,经巯基-点击化学反应一锅合成了端巯基超支化聚硫醚。随后将产物加入商业环氧树脂 (EA) 中,发现复合膜的综合性能高于纯 EA 涂层,添加 2% 的 HBP 有效改善了 EA 的附着力、抗冲击性和固化收缩率。

Behzad^[62]系统地研究了 HBP 合成代数和流变的关系,利用三羟甲基丙烷 (TMP) 与二羟甲基丙酸 (DMPA) 进行反应,得到不同羟基数量的 HBP,然后与 IPDI 和丙烯酸反应,得到光固化高固含涂料。动态热力学分析 (DMTA) 表明, HBP 分子质量越大,羟基含量越多,样品交联网络越不均匀。建模分析其原因为,末端羟基的反应活性远高于链段中的羟基, HBP 流体学半径远小于线性聚合物,即 HBP 分子形状越接近球形,涂料黏度越低,但球形分子外围官能团较多,过多的羟基官能团形成氢键,反而引起黏度升高。除了分子空间构型外,侧链的长短和极性对涂料黏度也有影响。Naik^[63]利用双季戊四醇和 DMPA

反应制得多羟基内核,以亚麻油脂肪酸(LOFA)作为侧链,成功制备出HBP(如图6所示),发现黏度的增加可归因于侧链长度的减小和极性氢键的增多。较长的侧链使得分子间侧链相互缠绕,极性较强的侧链增加了分子间范德华力,这些都会导致涂料黏度增加。与市售醇酸树脂相比,经HBP改性涂料具有更低的黏度。

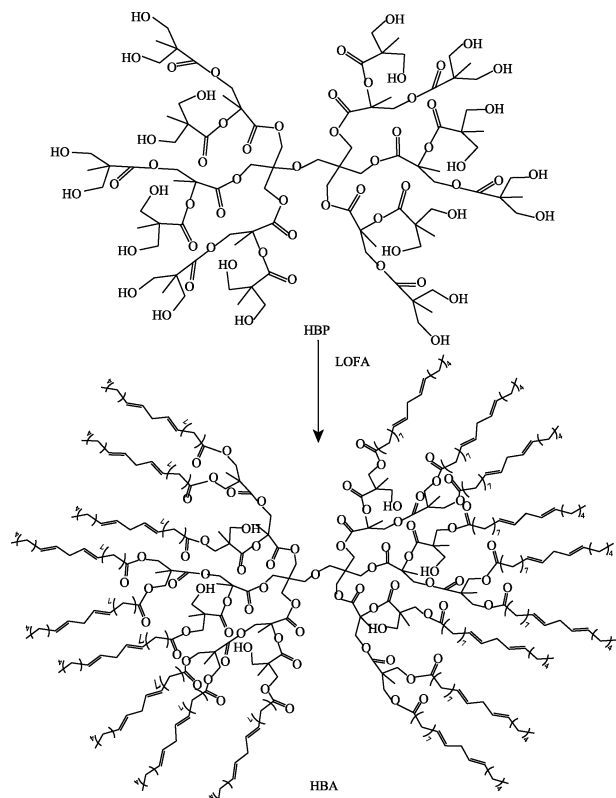


图6 Naik等人合成HBP路线^[63]
Fig.6 Naik's synthetic routes to HBP^[63]

目前而言,相比传统涂料,HBP涂料价格较高,单纯将HBP涂料大规模应用,经济性不强,但可作为添加剂改善无溶剂涂料黏度。Jovičić等人^[64]将超支化醇酸聚酯与线性醇酸聚酯互掺,得到了性能较好的高固低黏涂料。

2.3 有机-无机杂化涂料

有机-无机杂化材料发展迅速,利用无机纳米粒子和有机材料的纳米协同作用,可增加涂膜一些独有的功能^[65]。就目前而言,纳米粒子在涂料应用中的最大问题是分散性不强,但HBP的近球形结构具有分散纳米粒子的作用,与线性聚合物相比,能够更好地分散、稳定纳米粒子。对HBP涂料末端官能团改性,可获得分散性良好、综合性能优异的杂化涂膜^[29,66-67]。

改善HBP涂膜的防腐性能方面,Ghosh^[68-69]和Li^[70]等人认为,在涂料中添加二维粉体可以有效阻止液体接触基材表面^[71-72]。Ghosh等人^[68]用聚己内酯二醇(PCL)、羟基硅油改性HBP,又用正硅酸乙酯

(TEOS)改性过的氧化石墨烯(RGO)、聚苯乙烯进一步增强其防腐性。与改性前相比,涂膜表面微孔尺寸减小,5%质量损失的热稳定性增加47℃,电化学腐蚀速率从 $3.7 \times 10^{-5} \text{ mm/a}$ 减小到 $3.8 \times 10^{-7} \text{ mm/a}$,缓蚀效率降低99%,证实了添加RGO改性后涂膜防腐性能明显提高。Ghosh等人还探究了二维材料防腐机理,如图7所示。当前所有涂料或多或少都会存在针孔问题,加入有机硅后,利用有机硅的低表面能特性,涂膜可以自然流平,减小了涂层中气泡含量和大小,明显降低了涂膜针孔数量和直径。纳米片状粉体在涂膜中形成分散均匀的“迷宫”结构,腐蚀介质必须通过“迷宫”路径前进才能到达基材表面,从而引发腐蚀反应。由于“迷宫”结构的阻挡效应,显著抑制了基材(铁)表面的阳极反应。纳米粉体-HBP的相互作用也减少了纳米复合材料中微观孔的形成,因为纳米杂化物与HBP的强粘结效应,片状粉体将空隙切断,使得腐蚀离子由原本的纵向渗透改为横向渗透,极大地延缓了腐蚀速率。

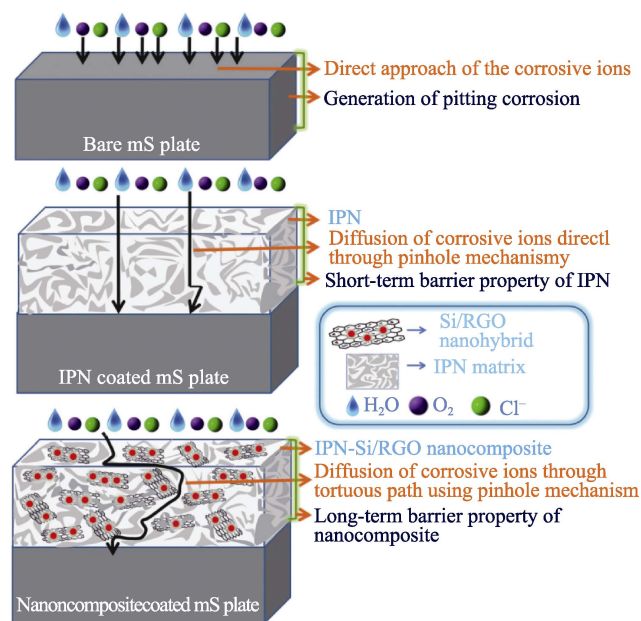


图7 Tuhin Ghosh等提出的纳米复合涂层防腐机理^[68]
Fig.7 Tuhin Ghosh reported anti-corrosion mechanism for nanocomposite coatings^[68]

虽然无机物的添加可大大拓宽涂料的应用范围,但无机粒子的团聚使得涂膜表面粗糙,甚至涂膜性能还不如改性前。科研人员发现,利用HBP对粉体进行改性,可减少粒子的团聚^[73]。Moradi团队^[74]为了解决这一难题,利用超支化聚合物Hubrane H1500作为RGO改性剂,再将其与环氧涂料共混,得到了功能化改性、分散性良好、无团聚的HB/RGO环氧涂料。改性后,RGO间距由改性前的1.1058 nm增加到1.3763 nm,经机械搅拌和超声剥离制膜后,在未改性GO涂膜断面可以看到明显真空孔,而改性后很难发现真空孔的存在,证实了HBP改性粉体可减小涂

膜内部气泡, 增加交联密度。HB/RGO 改性涂膜断面存在大量裂纹线, 经万用机分析表明, HB/RGO 均匀分散在基质中, 聚集数较少, 应力集中点少, 因此缺陷较少, 与 SEM 结果相一致。同样, Ma 等^[75]将超支化聚合物接枝在催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pd}$ 表面, 使其均匀分散在溶液中, 提高催化效率。遗憾的是, Moradi^[74]和 Ma^[75]二者均无法控制纳米粒子表面的支化程度。Zhan 等^[76]为了解决这个难题, 利用硫醇-炔的“点击”反应, 将超支化末端接枝在纳米 TiO_2 上, 与 PU 共混后得到接枝度可控、分散性良好的改性涂料, 如图 8 所示。与普通 HBP 直接修饰相比, 利用“点击”反应得到的改性纳米粒子分散性更好, 这可归因于“点击”反应增大了纳米颗粒与涂料之间的相互作用。

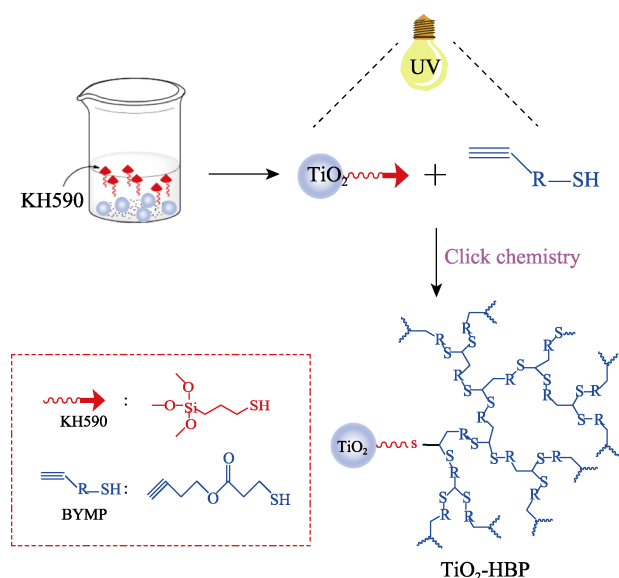


图 8 硫醇-炔的“点击”反应将聚合物接枝在 TiO_2 上^[76]
Fig.8 Thiol-yne click reaction between $\text{TiO}_2\text{-SH}$ and the hyperbranched monomers^[76]

除了在纳米粒子表面包覆外, 还可以将纳米粒子填充在 HBP 分子内部空隙中, 利用分子间作用力提高粒子的分散性。Han 等^[77]为了提高 Ag 粒子在涂膜中的分散性, 利用聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和乙二胺 (DEA) 聚合, 得到超支化内核, 随后通过 DMPA 接枝制得 WHBP, 然后用 IPDI、PPG2000 包覆 Ag 粒子, 系首次利用超支化聚合物的空腔将 Ag 包覆。XRD 表征显示, 聚合物中银离子结晶峰变弱, 证实了包覆成功。SEM 结果表明, 改性后的银离子均匀分散在涂膜中, 较高的支化度可使体系保持较高的稳定性。静置一段时间后, 未观察到分层, 从而得到良好水分散性涂膜。

2.4 其他涂料

虽然 HBP 广泛应用于涂料体系当中, 但对具有多种功能的功能性涂料研究较少。如在 HBP 中引入亲水基团制得水性涂料^[78], 加入氟、硅原子获得超疏

水涂料^[79], 与聚乳酸共混获得可降解涂膜等。如何在适用基材的同时, 又兼具多种功能性, 将是未来超支化涂料领域研究的重点^[12,48,57,73,78]。

改善水性涂料的耐腐蚀性, 是近年来研究的重点。Patil^[80]以蓖麻油和二羟甲基丙酸 (DMPA) 为原料制备多元醇, 用不同种类氰酸酯 (IPDI、MDI、TDI) 改性制备了 WHBP, 其 E_{corr} 值分别为 -0.311 、 -0.374 、 -0.364 V, 而空白对照为 -0.477 V。将涂膜划十字进行酸碱浸泡 168 h 后, 涂膜未见脱落现象, 锈迹未扩散。这可归因于以下 2 个原因: 具有高交联度的支化结构在基材面板上形成了致密网络, 限制了腐蚀液体的渗透; 水性 HBP 涂料的流平性极好, 涂膜固化后, 通过 SEM 未观察到涂层中截留的气泡和针孔, 较好地隔离了基材和腐蚀液体。

大量氢键导致聚氨酯涂膜吸水率高, 表面呈亲水性, 在 HBP 官能团末端接枝氟、硅可显著降低涂膜的表面张力, 达到疏水效果。Xu 等人^[81]为了改进 PUA 涂膜亲水性, 以 IPDI 封端的 N-甲基二乙醇胺为侧链, 在商用超支化羟基末端聚合, 然后用全氟己基乙醇进行封端, 最终在室温下得到疏水性涂膜。XPS 能谱显示, F 原子自发性地聚集在涂膜表面, 有机氟的添加使得涂膜接触角比改性前增加了 18° 。这可归因于氟原子具有极高的表面活性, 在成膜过程中不断向表面迁移, 进而形成疏水表面。聚集的氟离子屏蔽了聚氨酯内部形成的氢键, 又降低了涂层的吸水率。随着新型产业的发展, 涂层也逐渐开始进入多元化应用层面。为了赋予涂层杀菌的功能性, Zhang 等^[27]在纳米 Ag 粒子表面接枝 HBP, 分散在涂膜中, 制得了抗菌涂层, 利用 Ag 离子的广谱抗菌性抑制菌落的生长, 对比下, 抗菌涂层表面的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌减少 50%。

3 结语

HBP 不但具有线性聚合物优异的特性, 而且还克服了线性聚合物黏度过大的缺点。HBP 制备简单, 成本低廉, 可根据不同需求改性, 作为新兴的发展学科有较强的工业化应用潜力。近年来, 国内外科研工作者在 HBP 合成和应用方面取得了较大的进展, 单体品种和合成方式不断出现, 应用领域不断扩大。

在涂料方面, HBP 涂料拥有低黏度、较好的流平性、较高的交联密度、较多的末端官能团, 从而广泛适用于 UV 固化涂料、高固体分涂料等。除此之外, HBP 还可作为涂料添加剂, 改善涂料性能。通过对 HBP 进行修饰改性, 可得到广泛适用于不同应用领域的产品。但就目前而言, 将超支化聚合物应用在涂料领域还有一些问题需要解决:

1) HBP 性能有许多优点, 但产物本身立体结构复杂, 严重制约了其在生产应用中的进程, 目前对其

合成方法和精确的表征手段还需进一步提升。

2) 目前纯 HBP 涂料研究并不多, 市场上主要是将改性后的 HBP 作为涂料添加剂。因此通过引入相关基团, 对 HBP 进行不同改性, 再引入涂料体系中发挥其独有功能, 将是未来发展的关键。

3) HBP 在涂料领域中与粉体复配研究较少, 能否与合适的粉体复配, 增强涂膜某方面的性能, 从而拓宽在涂料领域中的应用, 在未来发展中至关重要。

4) HBP 在涂料领域中的应用多处于实验阶段, 实际工业化生产有非常大的局限性, 将其工业化、规模化、大批量生产和应用还是科研工作者以后的工作重点。

参考文献:

- [1] FLORY P J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. VI. branched polymers containing A-R-B_{f-1} type units[J]. Journal of the American Chemical Society, 1952, 74(11): 2718-2723.
- [2] SEILER M. Hyperbranched polymers: Phase behavior and new applications in the field of chemical engineering[J]. Fluid phase equilibria, 2006, 241(1-2): 155-174.
- [3] JEON I Y, NOH H J, BAEK J B. Hyperbranched macromolecules: From synthesis to applications[J]. Molecules (Basel, Switzerland), 2018, 23(3): 657.
- [4] MU Bin, LIU Ting-ting, TIAN Wei. Long-chain hyperbranched polymers: Synthesis, properties, and applications[J]. Macromolecular rapid communications, 2019, 40(17): 1800471.
- [5] YANG Hong-jun, WANG Zhong-rui, CAO Lei, et al. Self-condensing reversible complexation-mediated copolymerization for highly branched polymers with in situ formed inimers[J]. Polymer chemistry, 2017, 8(44): 6844-6852.
- [6] NISHIKUBO Y, KUDO H, MARUYAMA K, et al. Synthesis and Properties of Photo-function hyperbranched Polymers[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20(6): 529-535.
- [7] GURUNATHAN T, MOHANTY S, NAYAK S K. Hyperbranched polymers for coating applications: A review[J]. Polymer-plastics technology and engineering, 2016, 55(1): 92-117.
- [8] 马金, 丁响亮, 刘棋, 等. 超支化聚氨酯的制备及其在紫外光固化卷材涂料中的应用[J]. 涂料技术与文摘, 2017, 38(10): 31-35.
MA Jin, DING Xiang-liang, LIU Qi, et al. Preparation of hyperbranched polyurethane and its application in UV-curing coil coatings[J]. Coatings technology & abstracts, 2017, 38(10): 31-35.
- [9] 马春雨, 陆伟星, 潘梦雅, 等. 紫外光固化涂料研究进展及其在钢板表面的应用[J]. 材料保护, 2020, 53(9): 100-106.
MA Chun-yu, LU Wei-xing, PAN Meng-ya, et al. Research progress of UV curing coatings and its application on steel sheet surface[J]. Materials protection, 2020, 53(9): 100-106.
- [10] TIAN Wei, LI Xue-xiang, WANG Jing-xia. Supramolecular hyperbranched polymers[J]. Chemical communications, 2017, 53(17): 2531-2542.
- [11] WANG Yun-fei, WEI Hua, ZHENG Lu-ping, et al. One-pot synthesis of dual-responsive hyperbranched polymeric prodrugs using an all-in-one chain transfer monomer[J]. ACS macro letters, 2018, 7(10): 1203-1207.
- [12] 张一帆, 柏广行, 李小杰, 等. 基于超支化聚硫醚构建非水相生物黏合剂[J]. 功能高分子学报, 2021(4): 387-393.
ZHANG Yi-fan, BAI Guang-hang, LI Xiao-jie, et al. Non-aqueous bioadhesive based on hyperbranched polythioether[J]. Journal of functional polymers, 2021(4): 387-393.
- [13] AMIN A, AHMED E H, SABAA M W, et al. Preparation and evaluation of hyperbranched p-chloromethyl styrene polymers/montmorillonite clay nanocomposites as dielectric materials[J]. Polymer bulletin, 2016, 73(1): 147-162.
- [14] PÉREZ E M, ILLESCAS B M, HERRANZ M Á, et al. Supramolecular chemistry of π -extended analogues of TTF and carbon nanostructures[J]. New j chem, 2009, 33(2): 228-234.
- [15] SONG X J, LUO Y J. Thermal properties of hyperbranched polymer/HTPB-PU IPN[J]. Recent Highlights in advanced materials, 2014, 76: 575-576.
- [16] SUDO Y, KAWAI R, NABAE Y, et al. Self-condensing vinyl polymerization of a switchable chain transfer monomer for facile synthesis of star-shaped block copolymers[J]. Applied surface science, 2019, 474: 187-193.
- [17] MUTHUKRISHNAN S, MORI H, MÜLLER A H E. Synthesis and characterization of methacrylate-type hyperbranched glycopolymers via self-condensing atom transfer radical copolymerization[J]. Macromolecules, 2005, 38(8): 3108-3119.
- [18] FRÉCHET J M, HENMI M, GITSOV I, et al. Self-condensing vinyl polymerization: An approach to dendritic materials[J]. Science, 1995, 269(5227): 1080-1083.
- [19] ZHENG Lu-ping, WANG Yun-fei, ZHANG Xian-shuo, et al. Fabrication of hyperbranched block-statistical copolymer-based prodrug with dual sensitivities for controlled release[J]. Bioconjugate chemistry, 2018, 29(1): 190-202.
- [20] LIN Ying, GAO Jian-wei, LIU He-wen, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched poly (ether amide)s with thermoresponsive property and unexpected strong blue photoluminescence[J]. Macromolecules, 2009, 42(9): 3237-3246.

- [21] RAUSCHENBACH M, LAWRENSON S B, TARESCO V, et al. Antimicrobial hyperbranched polymer-usnic acid complexes through a combined ROP-RAFT strategy[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2020, 41(18): 2000190.
- [22] FENG Jun, ZHUO Ren-xi, ZHANG Xian-zheng. Construction of functional aliphatic polycarbonates for biomedical applications[J]. *Progress in polymer science*, 2012, 37(2): 211-236.
- [23] 张丽锋, 詹宁宁, 陈翠婷, 等. 改性超支化聚乙烯亚胺破乳剂的合成及其应用[J]. *石油学报(石油加工)*, 2021, 37(3): 584-592.
- ZHANG Li-feng, ZHAN Ning-ning, CHEN Cui-ting, et al. Synthesis of modified hyperbranched polyethyleneimine and its application in demulsification[J]. *Acta petrolei sinica (petroleum processing section)*, 2021, 37(3): 584-592.
- [24] XIANG Fei, LOONTJENS T, GELADÉ E, et al. Preparation of AB₂ monomers and the corresponding hyperbranched polyureas in a one-pot procedure[J]. *Macromolecular chemistry and physics*, 2012, 213(17): 1841-1850.
- [25] CHEN Su-fang, ZHANG Dao-hong, JIANG Shi-bao, et al. Preparation of hyperbranched epoxy resin containing nitrogen heterocycle and its toughened and reinforced composites[J]. *Journal of applied polymer science*, 2012, 123(6): 3261-3269.
- [26] CHANG Chi-jun, LIN Yan-hung, TSAI Hsinyu et al. Synthesis and properties of UV-curable hyperbranched polymers for ink-jet printing of color micropatterns on glass[J]. *Thins solid films*, 2011, 519(15): 5243-5248.
- [27] ZHANG Guang-yu, WANG Dao, XIAO Yao, et al. Fabrication of Ag Np-coated wetlace nonwoven fabric based on amino-terminated hyperbranched polymer[J]. *Nanotechnology reviews*, 2019, 8(1): 100-106.
- [28] WU Yu-fei, LIU Jiang-ling, CHENG Fei, et al. Fabrication of transparent UV-cured coatings with allyl-terminated hyperbranched polycarbosilanes and thiol silicone resins[J]. *ACS omega*, 2020, 5(25): 15311-15316.
- [29] 李博申, 魏铭, 胡瑶瑶, 等. 改性 h-BN/聚氨酯丙烯酸酯涂料的制备与性能[J/OL]. *化工进展*: 1-16. [2021-12-20]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1083.TG.20210624.1404.031.html>.
- LI Bo-shen, WEI Ming, HU Yao-yao, et al. Preparation and performance of modified h-BN/polyurethane acrylic coatings[J/OL]. *Chemical industry and engineering progress*: 1-16. [2021-12-20]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1083.TG.20210624.1404.031.html>.
- [30] MIN Ke, GAO Hai-feng. New method to access hyperbranched polymers with uniform structure via one-pot polymerization of inimer in microemulsion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(38): 15680-15683.
- [31] AL-BARADI A M, RIMMER S, CARTER S R, et al. Temperature-dependent structure and dynamics of highly-branched poly(N-isopropylacrylamide) in aqueous solution[J]. *Soft matter*, 2018, 14(8): 1482-1491.
- [32] LIU Xiao-hui, BAO You-mei, TANG Xiu-lan, et al. Synthesis of hyperbranched polymers via a facile self-condensing vinyl polymerization system—Glycidyl methacrylate/Cp₂TiCl₂/Zn[J]. *Polymer*, 2010, 51(13): 2857-2863.
- [33] BACHLER P R, FORRY K E, SPARKS C A, et al. Modular segmented hyperbranched copolymers[J]. *Polymer chemistry*, 2016, 7(25): 4155-4159.
- [34] ZHANG Mei-jing, LIU Huan-huan, SHAO Wei, et al. Versatile synthesis of multiarm and miktoarm star polymers with a branched core by combination of menshutkin reaction and controlled polymerization[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(23): 9312-9325.
- [35] YATES C R, HAYES W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers[J]. *European polymer journal*, 2004, 40(7): 1257-1281.
- [36] SONG Gang, HE Wei-dong, LI Hui-juan, et al. Degradable and cationic long-subchain hyperbranched block copolymers with well-defined block subchain: Synthesis, characterization and degradation[J]. *European polymer journal*, 2020, 136: 109907.
- [37] ZHOU J, WANG W, VILLARROYA S, et al. Epoxy functionalised poly(epsilon-caprolactone): Synthesis and application[J]. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2008(44): 5806-8.
- [38] D'ARCY R, BURKE J, TIRELLI N. Branched polyesters: Preparative strategies and applications[J]. *Advanced drug delivery reviews*, 2016, 107: 60-81.
- [39] SKARIA S, SMET M, FREY H. Enzyme-catalyzed synthesis of hyperbranched aliphatic polyesters[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2002, 23(4): 292-296.
- [40] HANIK N, KILBINGER A F M. Branched polymers via ROMP of termimers[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2016, 37(6): 532-538.
- [41] PARZUCHOWSKI P G, JAROC M, TRYZNOWSKI M, et al. Synthesis of new glycerol-based hyperbranched polycarbonates[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(11): 3859-3865.
- [42] SATOH T, KAKUCHI T. Synthesis of hyperbranched carbohydrate polymers by ring-opening multibranching polymerization of anhydro sugar[J]. *Macromolecular bioscience*, 2007, 7(8): 999-1009.
- [43] AL P, CHEN Liang, HU De-hua, et al. Synthesis of hyperbranched copolymers by combining enzymatic ring-opening polymerization and ATRP from a novel bifunctional initiator[J]. *Chinese science bulletin*, 2006, 51(22): 2706-2709.

- [44] AL-SULAMI A, LADELTA V, HADJICHRISTIDIS N. In-chain functionalized poly(ϵ -caprolactone): A valuable precursor towards the synthesis of 3-miktoarm star containing hyperbranched polyethylene[J]. *Journal of polymer science*, 2020, 58(19): 2764-2773.
- [45] GAO C, YAN D. Hyperbranched polymers: From synthesis to applications[J]. *Progress in polymer science*, 2004, 29(3): 183-275.
- [46] SU Wei, LUO Xiao-hua, WANG Hua-fei, et al. Hyperbranched polycarbonate-based multimolecular micelle with enhanced stability and loading efficiency[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2021, 32(4): 390-396.
- [47] CHANG Han-ting, FRÉCHET J M J. Proton-transfer polymerization: A new approach to hyperbranched polymers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(10): 2313-2314.
- [48] SHARMIN E, ZAFAR F, AKRAM D, et al. Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review[J]. *Industrial crops and products*, 2015, 76: 215-229.
- [49] REVEN S, HOMAR M, PETERNEL L, et al. Preparation and characterization of tablet formulation based on solid dispersion of glimepiride and poly(ester amide) hyperbranched polymer[J]. *Pharmaceutical development and technology*, 2013, 18(2): 323-332.
- [50] MAURYA S D, KURMVANSHI S K, MOHANTY S, et al. A review on acrylate-terminated urethane oligomers and polymers: Synthesis and applications[J]. *Polymer-plastics technology and engineering*, 2018, 57(7): 625-656.
- [51] XIANG Hong-ping, WANG Xiao-wei, LIN Guang-hong, et al. Preparation, characterization and application of UV-curable flexible hyperbranched polyurethane acrylate[J]. *Polymers*, 2017, 9(11): 552.
- [52] XIANG Hong-ping, WANG Xiao-wei, XI Lu, et al. Effect of soft chain length and generation number on properties of flexible hyperbranched polyurethane acrylate and its UV-cured film[J]. *Progress in organic coatings*, 2018, 114: 216-222.
- [53] DZUNUZOVIC E, TASIC S, BOZIC B, et al. UV-curable hyperbranched urethane acrylate oligomers containing soybean fatty acids[J]. *Progress in organic coatings*, 2005, 52(2): 136-143.
- [54] YUAN Yan, CHEN Miao, ZHOU Qiao-hua, et al. Synthesis and properties of UV-curable cardanol-based acrylate oligomers with cyclotriphosphazene core[J]. *Journal of coatings technology and research*, 2019, 16(1): 179-188.
- [55] WEI Dai-dong, LIAO Bing, HUANG Jian-heng, et al. Fabrication of castor oil-based hyperbranched urethane acrylate UV-curable coatings via thiol-ene click reactions[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 135: 114-122.
- [56] SCHMALJOHANN D, VOIT B I, JANSEN J F G A, et al. New coating systems based on vinyl ether- and oxetane-modified hyperbranched polyesters[J]. *Macromolecular materials and engineering*, 2000, 275(1): 31-41.
- [57] JOHANSSON M, GLAUSER T, JANSSON A, et al. Design of coating resins by changing the macromolecular architecture: Solid and liquid coating systems[J]. *Progress in organic coatings*, 2003, 48(2-4): 194-200.
- [58] 王勇, 孔霞, 朱延安, 等. 涂料用超支化聚酯的合成及改性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(3): 14-17, 21.
- WANG Yong, KONG Xia, ZHU Yan-an, et al. Synthesis and modification of hyperbranched polyester used as coatings[J]. *Polymer materials science & engineering*, 2013, 29(3): 14-17, 21.
- [59] MURILLO E A, LOPEZ B L, BROSTOW W. Synthesis and characterization of novel alkyd-silicone hyperbranched nanoresins with high solid contents[J]. *Progress in organic coatings*, 2011, 72(3): 292-298.
- [60] MURILLO E A, VALLEJO P P, LÓPEZ B L. Synthesis and characterization of hyperbranched alkyd resins based on tall oil fatty acids[J]. *Progress in organic coatings*, 2010, 69(3): 235-240.
- [61] 钱佳怡, 李平, 魏玮, 等. 超支化聚硫醚改性环氧丙烯酸酯光固化涂料的制备及性能研究[J]. *表面技术*, 2021, 50(7): 337-344.
- QIAN Jia-yi, LI Ping, WEI Wei, et al. Synthesis and properties of hyperbranched polythioether modified epoxy acrylate UV curable coatings[J]. *Surface technology*, 2021, 50(7): 337-344.
- [62] HADAVAND B S, NAJAFI F, SAEB M R, et al. Hyperbranched polyesters urethane acrylate resin[J]. *High performance polymers*, 2017, 29(6): 651-662.
- [63] NAIK R B, RATNA D, SINGH S K. Synthesis and characterization of novel hyperbranched alkyd and isocyanate trimer based high solid polyurethane coatings[J]. *Progress in organic coatings*, 2014, 77(2): 369-379.
- [64] JOVIČIĆ M, RADIČEVIĆ R, PAVLIČEVIĆ J, et al. Synthesis and characterization of ricinoleic acid based hyperbranched alkyds for coating application[J]. *Progress in organic coatings*, 2020, 148: 105832.
- [65] LI Guo-liang, ZENG D L, WANG Liang, et al. Hairy hybrid nanoparticles of magnetic core, fluorescent silica shell, and functional polymer brushes[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(21): 8561-8565.
- [66] MAHESHKUMAR K V, KRISHNAMURTHY K, SATHISHKUMAR P, et al. Research updates on graphene oxide-based polymeric nanocomposites[J]. *Polymer composites*, 2014, 35(12): 2297-2310.
- [67] INTERRANTE L V, MORAES K, LIU Q, et al. Silicon-based ceramics from polymer precursors[J]. *Pure and applied chemistry*, 2002, 74(11): 2111-2117.
- [68] GHOSH T, KARAK N. Mechanically robust hydrophobic

- interpenetrating polymer network-based nanocomposite of hyperbranched polyurethane and polystyrene as an effective anticorrosive coating[J]. *New journal of chemistry*, 2020, 44(15): 5980-5994.
- [69] GHOSH T, VOIT B, KARAK N. Polystyrene/thermoplastic polyurethane interpenetrating network-based nanocomposite with high-speed, thermo-responsive shape memory behavior[J]. *Polymer*, 2020, 200: 122575.
- [70] LI Peng-ling, REN Hui, QIU Feng-xian, et al. Preparation and properties of graphene oxide-modified waterborne polyurethane-acrylate hybrids[J]. *Polymer-plastics technology and engineering*, 2014, 53(13): 1408-1416.
- [71] MA Yan-jun, YE Yin-ping, WAN Hong-qi, et al. Chemical modification of graphene oxide to reinforce the corrosion protection performance of UV-curable polyurethane acrylate coating[J]. *Progress in organic coatings*, 2020, 141: 105547.
- [72] DAI Y T, QIU F X, XU J C, et al. Preparation and properties of UV-curable waterborne graphene oxide/polyurethane-acrylate composites[J]. *Plastics, rubber and composites*, 2014, 43(2): 54-62.
- [73] 廖峰. UV 固化超支化聚合物的合成及其二氧化硅杂化涂层的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- LIAO Feng. Synthesis of UV curable hyperbranched polymers, and preparation and properties of their silica hybrid coatings[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [74] GHAZI MORADI L, GANJAEI SARI M, RAMEZAN-ZADEH B. Polyester-amide hyperbranched polymer as an interfacial modifier for graphene oxide nanosheets: Mechanistic approach in an epoxy nanocomposite coating[J]. *Progress in organic coatings*, 2020, 142: 105573.
- [75] MA Ming-liang, YANG Yu-ying, LIAO Di-li, et al. Synthesis, characterization and catalytic performance of core-shell structure magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-EGDMA})\text{-NH}_2/\text{HPG-COOH-Pd}$ catalyst[J]. *Applied organometallic chemistry*, 2019, 33(2): e4708.
- [76] ZHAN Feng, XIONG Lei, LIU Fang, et al. Grafting hyperbranched polymers onto TiO_2 nanoparticles via thiol-yne click chemistry and its effect on the mechanical, thermal and surface properties of polyurethane coating[J]. *Materials*, 2019, 12(17): 2817.
- [77] HAN Wen-song. Synthesis and characterization of hyperbranched waterborne polyurethane/Ag nanoparticle composites[J]. *Polymer composites*, 2018, 39(6): 1967-1977.
- [78] 宋蓓蓓, 包春磊, 王炼石, 等. 树枝状超支化聚酯改性丙烯酸树脂的合成及其水性涂料性能的研究[J]. *涂料工业*, 2011, 41(10): 15-20.
- SONG Bei-bei, BAO Chun-lei, WANG Lian-shi, et al. Preparation of dendritic hyperbranched polyester modified acrylic resin and study on properties of its waterborne coating films[J]. *Paint & coatings industry*, 2011, 41(10): 15-20.
- [79] 杨晓昕, 陈奇, 张宏量, 等. 普鲁士蓝/氟化超支化聚氨酯复合涂层材料及其光热转换超疏水性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(12): 4034-4042.
- YANG Xiao-xin, CHEN Qi, ZHANG Hong-liang, et al. Prussian blue/fluorinated hyperbranched polyurethane composite coating material and its photothermal conversion superhydrophobic properties[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2021, 38(12): 4034-4042.
- [80] PATIL A M, JIRIMALI H D, GITE V V, et al. Synthesis and performance of bio-based hyperbranched polyol in polyurethane coatings[J]. *Progress in organic coatings*, 2020, 149: 105895.
- [81] XU Wei, ZHAO Wei-jia, HAO Li-fen, et al. Synthesis of novel cationic fluoroalkyl-terminated hyperbranched polyurethane latex and morphology, physical properties of its latex film[J]. *Progress in organic coatings*, 2018, 121: 209-217.